Beiträge zur Kenntnis des Leinöltrockenprozesses

Von

Alfred Genthe

[1906]

BEITRÄGE ZUR KENNTNIS

DES

LEINÖLTROCKENPROZESSES

INAUGURAL-DISSERTATION

DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER UNIVERSITÄT LEIPZIG

ZUR ERLANGUNG

DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

EINGEREICHT VON

ALFRED GENTHE

AUS LEIPZIG

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Ostwald und **Beckmann.**

Leipzig, den 9. Juli 1906.

Der Procancellar.

Marx.

Meinen Eltern

Inhaltsübersicht.

Seite

A. Einleitung 7
B. Experimentalergebnisse 10
I. Einfluß des Lichtes 14
II. Einfluß der Katalysatoren: 17
a) Bekannte 17
b) Reaktionsprodukte 19
c) Anwendung der Autoxydationstheorie von Engler und Weißberg auf den Trockenprozeß 23
d) Beschleunigung durch ein Ferment 27
III. Reaktionsgeschwindigkeit bei erhöhter Temperatur . . . 28
IV. Berechnung der Versuche 30
V. Molekulargewichte 35
VI. Sauerstoffzahlen und Reaktionsprodukte 36
C. Zusammenfassung und Schluß 37
D. Tabellen 38

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535715_0086

A. Einleitung.

Über den Trockenprozeß des Leinöles existieren zahlreiche Untersuchungen, die zum Teil zeitlich schon ziemlich weit zurückliegen. Bei der großen Bedeutung des Leinöles für die Technik ist es auch erklärlich, daß man nach Aufklärung über die Verhältnisse bei der Sauerstoffaufnahme, denn um eine solche handelt es sich hier, suchte. Ebenso erklärt es sich, daß die über diesen Gegenstand vorliegenden Arbeiten zum Teil einen etwas einseitigen Charakter tragen, d. h., daß bestimmte, für die Technik sehr wichtige Fragen gestellt wurden, z. B. nach dem Einfluß der im Handel vorkommenden Sikkative unter gewöhnlichen Verhältnissen, d. h. so, wie das Leinöl verwendet werden sollte usw. Der erste, der sich streng wissenschaftlich mit dem Trockenprozesse beschäftigt hat, war der Holländer Mulder[1]). Seine Resultate waren grundlegend für die späteren Arbeiten. Es kann nun an dieser Stelle nicht meine Aufgabe sein, eine Übersicht über die vorhandene Literatur zu geben. Ich verweise vielmehr auf eine kritische Studie von Fahrion[2]), worin so ziemlich alles Wissenswerte über diesen Gegenstand enthalten ist, und wo auch die Anteile der einzelnen Forscher an den gewonnenen Resultaten erwähnt sind. Im Jahre 1903 hat noch Borries[3]) eine Arbeit:

[1]) Die Chemie der austrocknenden Öle. Julius Springer. 1864.

[2]) Über den Trockenprozeß des Leinöles und über die Wirkungsweise der Sikkative. Chem.-Ztg. 27, 1196 (1903).

[3]) Borries, Dissertation, Leipzig, Lab. f. angew. Chemie.

„Beitrag zur Kenntnis des Trocknens von Ölen“ veröffentlicht, auf die noch öfter zurückgegriffen werden wird.

Bei den meisten Arbeiten wurde das Hauptgewicht auf die Erörterung von konstitutionellen Fragen gelegt, z. B. wie und in welchem Umfange der Sauerstoff bei der Oxydation verwendet wird, welches die Ausgangs- und Endprodukte der Reaktion sind usw. Erst in zweiter Linie wird die Reaktionsgeschwindigkeit und deren Beeinflussung durch Katalysatoren, z. B. durch gewisse Blei- und Manganverbindungen behandelt. Die Ansichten über die konstitutionellen Fragen gehen aber bei den einzelnen Forschern weit auseinander, auch schwanken die Angaben über die prozentische Sauerstoffaufnahme beträchtlich, vor allem aber gibt es für die Reaktionsgeschwindigkeiten und ihre Beeinflussung keine zuverlässigen und übereinstimmenden Messungen, so daß also diese Fragen keineswegs geklärt sind. Im Verlaufe seiner Abhandlung versucht Fahrion auf Grund der Autoxydationstheorie von Engler und Weißberg unter Zuhilfenahme des vorhandenen Materials den Leinöltrockenprozeß in die Reihe der Autoxydationsprozesse einzuordnen, kommt aber zu dem Resultat, daß dies bei den vorliegenden Messungen nicht möglich sei. Bevor also irgend welche theoretische Erörterungen über den Trockenprozeß angestellt werden konnten, mußte vor allen Dingen ein möglichst einwandfreies Versuchsmaterial geschaffen werden.

Das sicherste Mittel, um Einblick in die Vorgänge bei einer Reaktion zu erhalten, bieten wohl in den meisten Fällen Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen. Gerade im vorliegenden Falle schien dieser Weg der richtige zu sein. Dabei wurde das so verwickelt zusammengesetzte Gemenge „Leinöl“ als einheitlicher Stoff betrachtet, und alle konstitutionellen Fragen wurden beiseite gelassen.

Es scheint angebracht, in Kürze die Methoden zu besprechen, nach denen man bisher arbeitete. Die Lösung der konstitutionellen Fragen wurde mittels der Sauerstoff-, Jod-, Verseifungs- und Acetylzahlen versucht, worauf hier nicht weiter eingegangen werden soll. Zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeiten waren in der Hauptsache zwei Methoden in Gebrauch:

1. Leinöl wurde auf Glas- oder Metallplatten in dünner Schicht ausgebreitet und die Sauerstoffaufnahme durch die Gewichtszunahme bestimmt.

2. Das Öl wurde auf einer pulverigen Unterlage von indifferenten oder als Sikkative wirkenden Stoffen in Form von Tropfen aufgetragen und die Sauerstoffaufnahme im geschlossenen Gefäß volumetrisch bestimmt.

Die auf diese Weise erhaltenen Messungen weisen nun bei den verschiedenen Beobachtern zum Teil recht erhebliche Differenzen auf. Dies hat seinen Grund, wie es mir scheint, in der unzweckmäßigen Versuchsanordnung, vor allem aber in der Vernachlässigung eines Faktors, der, wie vorgreifend bemerkt werden soll, sich von außerordentlichem Einfluß auf die Trockengeschwindigkeit erwiesen hat. Schon Mulder betonte den Einfluß des Lichtes und stellte deshalb seine Versuche im direkten Sonnenlichte an. Auch später war man sich dieses Einflusses bewußt, aber exakte Messungen sind meines Wissens nicht angestellt worden. Man beschränkte sich vielmehr auf die Angabe der Tages- und Jahreszeit, ob helles oder trübes Wetter geherrscht habe. Auch die übrigen Versuchsbedingungen erscheinen nicht einwandfrei, so daß also die vorhandenen Messungen keineswegs ein getreues Bild der tatsächlichen Verhältnisse geben.

Gegen die oben gekennzeichneten Methoden sind folgende Einwände zu machen:

1. Das Öl hat eine ziemlich erhebliche Schichtendicke, so daß Hautbildung vorkommen kann, wodurch das darunter befindliche Öl vor Sauerstoff geschützt wird. In die Messung der Reaktionsgeschwindigkeiten geht demnach die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs mit ein.

2. Die Wägungen stellen die Differenzen Sauerstoffaufnahme minus flüchtige Produkte dar, die bekanntlich beim Trockenprozeß entstehen.

3. Bei der volumetrischen Methode sind die Dampfdrucke der flüchtigen Produkte nicht ausgeschaltet.

4. Der Lichteinfluß ist nicht definiert.

B. Experimentalergebnisse.

Es mußte also eine Versuchsanordnung getroffen werden, durch die die obigen Übelstände nach Möglichkeit vermieden wurden. Nach einigen Vorversuchen ergab sich etwa die folgende: In einer Glasflasche von etwa 1200 ccm Inhalt (Fig. 1) wurde an einem Häkchen ein Filtrierpapierkörper (Fig. 2) angebracht.

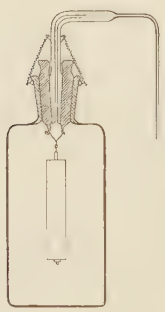


Fig. 1.

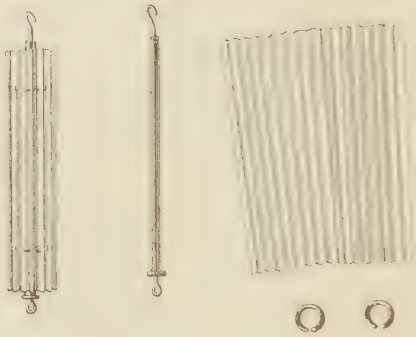


Fig. 2.

auf den das Öl aufgetragen wurde. Zur Absorption der flüchtigen Produkte, die in der Hauptsache aus niederen Fettsäuren bestehen, diente KOH in Lösung oder fest. Der eingeschliffene Glasstopfen war konzentrisch durchbohrt. An ihm war mittels Schliff ein Manometer angebracht, woran die Druckänderungen abgelesen werden konnten. Als Sperrflüssigkeit diente Paraffinöl vom spez. Gewicht 0,877. Zur Ausschaltung von Barometer- und Temperaturschwankungen war eine ebenso ausgerüstete, aber nicht mit Leinöl beschickte „Korrektionsflasche" vorhanden. Das Filtrierpapier war ein sog. quantitatives, also fast reine Zellulose. Die Papierstreifen waren 10 cm breit und 30 cm lang. Sie wurden plisséeartig gefaltet, durchlöchert und mittels kleiner Glasringe zu einer Walze gebogen. Ein in einem Glasröhrchen steckender Aluminiumdraht gestattete, die Walzen am Stopfen der Flasche aufzuhängen. Das Öl wurde mittels Pipette in kleinen Tropfen

auf das Papier gebracht, wo es sich durch Kapillarwirkung sehr gleichmäßig über die ganze Fläche verteilte; es bot somit dem Sauerstoff wenigstens eine Oberfläche von 600 qcm dar. Die Schichtdicke betrug demnach, da ungefähr 300 mg Öl aufgetragen wurden, ca. 0,005 mm, so daß der Einfluß der Schichtendicke als ausgeschaltet angenommen werden darf. Die Ablesung am Paraffinölmanometer gestalteten sich sehr bequem, da ziemlich große Niveaudifferenzen zu verzeichnen waren.

Das zu allen Versuchen benutzte Öl war ein sog. Oleum lini Germanicum, entsprechend der Ph. G. IV. Um immer das gleiche Material zu haben, wurde eine größere Menge (ca. 15 kg) angeschafft, die in fast ganz gefüllten und sorgfältig verschlossenen Flaschen von je 1 kg in einem Dunkelzimmer aufbewahrt wurde. Von den oben beschriebenen Glasflaschen waren etwa 40 Stück vorhanden, so daß also eine große Reihe von Versuchen nebeneinander angestellt werden konnte. Dies war auch nötig, denn manche Versuche wurden über 10 Wochen ausgedehnt. Die Genauigkeit der einzelnen Messungen betrug etwa $\pm 1\%$. Bei niedrigen Drucken, d. h. zu Anfang der Reaktion waren die Ablesefehler naturgemäß mitunter bedeutend größer. Von vornherein möge bemerkt werden, daß sich alle Kurven und Zahlenangaben auf 0,300 g Öl, 1100 ccm Gasvolumen, die Druckangaben auf Zentimeter Paraffinöl, die Zeitangaben auf Tage beziehen. Abweichungen hiervon sind jedesmal ausdrücklich gekennzeichnet. Im Interesse größerer Übersichtlichkeit wurde die graphische Darstellung der erhaltenen Resultate gewählt. Die zugehörigen Zahlen befinden sich unter denselben Versuchsnummern am Schluß in Form von Tabellen.

Zur allgemeinen Orientierung wurden einige Versuche mit reinem Leinöl angestellt. Als Gefäße dienten Flaschen aus braunem Glase. Obgleich nun Leinöl nach etwa drei Tagen trocknen soll, trat eine bemerkenswerte Sauerstoffaufnahme erst nach zehn Tagen ein. Bei technischem Leinölfirnis wurde ebenfalls eine beträchtliche Verzögerung konstatiert. Es wurde angenommen, daß diese Verzögerung nur auf den mangelhaften Lichtzutritt zurückzuführen sei, und so wurden denn Versuche unter vollständigem

Lichtausschluß in Angriff genommen. Gleichzeitig wurden die braunen sog. Pulvergläser durch die schon beschriebenen Flaschen mit Schliff ersetzt. Da ergab sich nun, daß reines Leinöl ohne Lichtzutritt mit Sauerstoff außerordentlich langsam reagiert, so daß erst nach 18 bis 20 Tagen eine merkliche Sauerstoffaufnahme eintritt, und daß erst nach etwa 50 Tagen die Reaktion beendet ist. Fig. 3 gibt ein Bild des Vorganges.

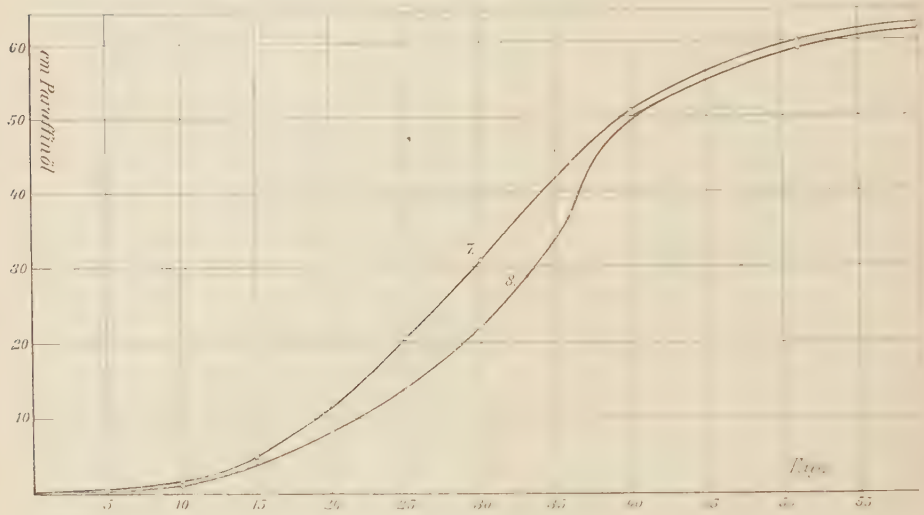


Fig. 3.

Bei Betrachtung des die Reaktion darstellenden Kurvenzuges bemerkt man, daß etwa zehn Tage die beiden Parallelversuche vollkommen übereinstimmen, von da ab aber einer vorauseilt. Dies ist eine Erscheinung, die in der Folge sehr häufig auftrat, und weswegen eine große Anzahl von Versuchen verworfen werden mußte. Wie sich herausstellte, ist die Reaktion äußerst empfindlich gegen die geringsten Verunreinigungen. So mußten z. B. vor jedem Versuch die Flaschen nebst Schliffen sorgfältig mit Chromsäuregemisch gereinigt werden. Der Umstand, daß jedesmal der zweite von zwei gleichzeitig angesetzten Versuchen nachhinkte, hatte seinen Grund darin, daß die Pipette, mit der das Öl auf-

getragen wurde, durch die Atemluft beim Ausblasen anscheinend verunreinigt worden war. Die Erscheinung blieb aus, wenn jedesmal eine frisch mit Chromsäure gereinigte und getrocknete Pipette angewendet wurde. — Betrachtet man den letzten Ast der Kurven, so bemerkt man, daß nach anscheinend beendeter Reaktion noch eine langsame, aber gleichmäßige Sauerstoffaufnahme stattfindet. Zwei Versuche wurden über 90 Tage ausgedehnt, das resultierende Kurvenstück war annähernd eine Gerade. Wie vorgreifend bemerkt werden soll, wurden die meisten Versuche abgebrochen, wenn sich der Übergang zu diesem geradlinigen Teile der Kurve bemerkbar machte.

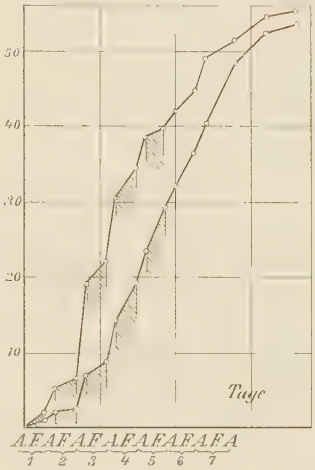


Fig. 4. Versuch Nr. 11.
Leinöl, diffuses Tageslicht.

Der gleiche Versuch wurde nun im diffusen Tageslicht angestellt, d. h. die Gefäße wurden ohne die Schwarzpapierhüllen, durch die sie vor Lichtzutritt geschützt waren, an einem nach Westen gelegenen Fenster angebracht. Gemessen wurde morgens 9 Uhr und abends 6 Uhr. Fig. 4 gibt ein Bild des Vorganges. Die Schraffierung bedeutet Nacht. Die Versuche wurden abends gegen 5 Uhr angesetzt (im Juni), so daß also noch etwas Licht einwirken konnte. Am Morgen des ersten Tages war eine geringe Absorption zu bemerken, die tagsüber beträchtlich zunahm, um dann in der folgenden Nacht wieder zu sinken. Besonders stark setzte sie am zweiten Tag ein, um in der Nacht zum dritten Tage wieder geringer zu werden usf. Die Flasche, in der der zweite Versuch angesetzt war, hatte einen etwas ungünstigeren Platz, so daß eine geringere Lichtmenge auf sie einwirken konnte. Die Folge war eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit. Der Unterschied zwischen Tag und Nacht ist jedenfalls ganz auffallend deutlich und besonders stark im ersten Drittel der Reaktion, während sich späterhin die Unterschiede mehr und mehr aus-

gleichen. Diese Versuche wurden mehrfach wiederholt, ergaben aber immer die gleichen Resultate. Vor allem wiesen die Kurven ausgesprochene S-Form auf. Dieses allmähliche Ansteigen der Reaktionsgeschwindigkeit deutet auf eine Autokatalyse hin, und in der Tat ließen sich die erhaltenen Resultate durch eine von Ostwald aufgestellte Gleichung für die Autokatalyse ausdrücken:

$$\frac{dx}{dt} = k\,(m+x)\cdot(a-x)\,.$$

Doch davon später in einem besonderen Abschnitt. Die Bemerkung, daß beim Trockenprozeß ein Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit auftritt, ist schon wiederholt von anderer Seite gemacht worden, doch hat man bisher diese Tatsache lediglich konstatiert.

Durch die angeführten Vorversuche war jedenfalls der Plan für die folgenden Arbeiten festgelegt: Es mußte versucht werden, den Lichteinfluß zu definieren und seine Wirkung auf den Trockenprozeß klar zu legen. Es mußte ferner das Verhalten der bekannten Katalysatoren unter exakten Versuchsbedingungen studiert, vor allem aber nach dem Autokatalysator gesucht werden.

I. Einfluß des Lichtes.

Die Messungen im Tageslichte konnten naturgemäß keinen Anspruch auf Vergleichbarkeit und Reproduzierbarkeit machen. Es wurde deshalb eine künstliche Lichtquelle gewählt, und zwar die sog. Uviollampe von Schott und Genossen in Jena. Diese mit Gleichstrom betriebene Quecksilberlampe gibt bei konstanter Spannung und Stromstärke eine genügend konstante Lichtmenge, so daß sie zu vergleichenden Versuchen benutzt werden konnte. Außerdem erstreckt sich der Lichtbogen mit gleicher Intensität über eine größere Strecke (in unserem Falle über ca. 40 cm), so daß also mehrere Versuche gleichzeitig ausgeführt werden konnten. Da nun die Uviollampe hauptsächlich blaue, violette und ultraviolette Strahlen aussendet, so wären Gefäße aus gewöhnlichem Glas unzweckmäßig gewesen, da dieses bekanntlich die Strahlen von kürzerer Wellenlänge absorbiert. Durch das Entgegenkommen

der Firma Schott und Genossen erhielt ich Gefäße aus Uviolglas, so daß also die volle Wirkung der Uviollampe zur Geltung kommen konnte. Die Lampe erwies sich auch noch durch ihre geringe Heizwirkung als vorteilhaft gegenüber anderen Lichtquellen. Die Temperatur, dicht am Gefäß, die immer sorgfältig gemessen wurde, war nur wenige Grade (2 bis 3) höher als Zimmertemperatur.

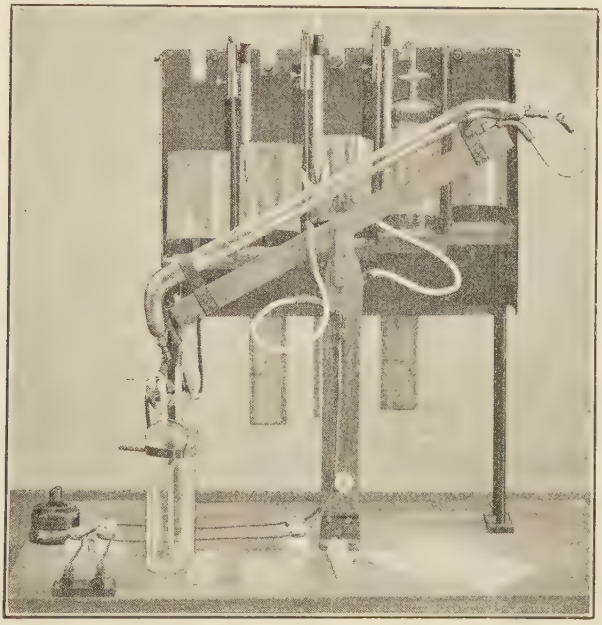


Fig. 5.

Fig. 5 zeigt die Anordnung des „für die Uviolversuche“ benutzten Apparates: auf einer Grundplatte erhob sich in der Mitte das Stativ für die Uviollampe. Parallel zur Lampe befand sich ein Kasten in geschwärztem Kupferblech, der durch Querwände in mehrere Abteilungen geteilt war. Diese „Nischen“ waren stufenförmig angeordnet, da die Uviollampe etwas geneigt brennen muß. In einer solchen Nische, die zur besseren Reflexion noch mit einem Spiegel aus Weißblech ausgestattet war, befand sich je ein Gefäß (Fig. 6).

Auf der Rückseite des Kastens angebrachte und durch Schliff mit den Gefäßen verbundene Quecksilbermanometer gestatteten, die Reaktion zu verfolgen. Symmetrisch zu dieser Nischenreihe befand sich eine zweite (in Fig. 5 abgenommen), so daß gleichzeitig zehn Versuche ausgeführt werden konnten. In Wirklichkeit wurden nur die sechs mittleren Nischen benutzt. Zahlreiche Versuche erwiesen die Brauchbarkeit des Apparates, was die Reproduzierbarkeit anbetrifft. Für Druck und Temperaturänderungen wurden natürlich die entsprechenden Korrekturen, die empirisch ermittelt waren, angebracht. Die Genauigkeit war ebenfalls $\pm$ 1 %. Besondere Versuche, auf die später noch zurückgegriffen wird, hatten erwiesen, daß der Partialdruck des Sauerstoffs nur wenig Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit des Leinöltrockenprozesses hat. Infolgedessen wurden die Uviolgefäße mit Sauerstoff beschickt, um größere Ausschläge an den Quecksilbermanometern zu erhalten. Die Uviolgefäße hatten nämlich nur einen Inhalt von 250 ccm, so daß man also sehr geringe Mengen Öl auf die Filtrierpapierkörper hätte auftragen müssen, wenn anders keine Verarmung an Sauerstoff eintreten sollte. Eine Ozonbildung innerhalb der Gefäße konnte nicht konstatiert werden. Zur Absorption der flüchtigen Produkte befanden sich im Gefäß kleine Glasschälchen mit langfaserigem Asbest, der mit starker Kalilauge getränkt war. Die Zahlenangaben bei den Uviolversuchen beziehen sich auf 0,300 g Öl und 250 ccm Sauerstoff im Normalzustande. Die Drucke sind gemessen in Millimetern Quecksilber, die Zeiten

Fig. 6.

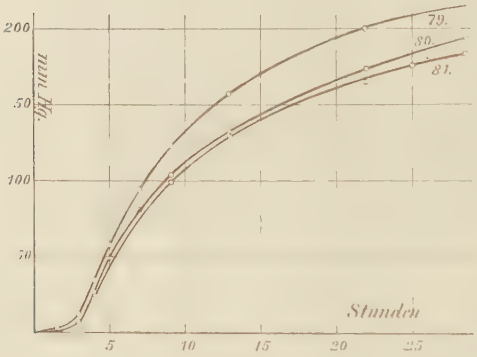


Fig. 7.

in Stunden. In Fig. 7 sind die Versuche 79, 80, 81 (Leinöl im Uviollicht) dargestellt. Die Sauerstoffabsorption ist in den ersten zwei Stunden sehr gering, in der dritten Stunde setzt ziemlich unvermittelt eine große Geschwindigkeit ein, die dann allmählich immer geringer wird. Auch hier hat man die Erscheinung, daß nach anscheinend beendeter Hauptreaktion eine weitere „geradlinige“ Sauerstoffabsorption stattfindet, die aber bedeutend stärker ist als bei den Dunkelversuchen. In Fig. 8 sind die Kurven der Versuche 73, 74, 75 (Leinöl ohne KOH, aber unter sonst gleichen Bedingungen) und Versuch 76 (Leinölfirnis) enthalten. Beim Leinölfirnis bemerkt man, daß die Sauerstoffabsorption nach drei Stunden schon ziemlich erheblich ist, jedenfalls bedeutend gegen Leinöl vorauseilt. Die S-Form der Kurve bleibt jedoch noch gewahrt, ebenso bei Leinöl mit Sikkativzusätzen, die im Uviollichte absolut keine Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit hervorrufen konnten. — Die Reaktion war also hier schon nach einem Tage beendet. Die Versuche im Tageslicht nahmen etwa acht bis zehn Tage in Anspruch, während die im Dunkeln etwa 50 Tage erforderten. Eine präzisere zahlmäßige Fassung dieser Unterschiede erfolgt später.

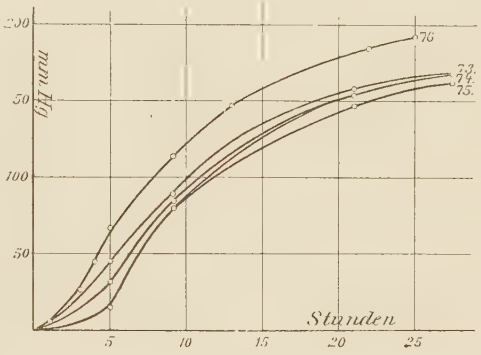


Fig. 8.

II. Einfluß der Katalysatoren.

a) Bekannte.

Eingangs war schon angedeutet worden, daß die Trockengeschwindigkeit des mit Blei- oder Mangansalzen versetzten Öles im Dunkeln stark herabgesetzt worden sei. Die nun folgenden

Versuche hatten den Zweck, den Einfluß dieser Katalysatoren unter definierten Bedingungen zu studieren. Zur Anwendung gelangten Blei- und Manganpräparate der Firma Merck, die als Trockenmittel in der Technik gebraucht werden. Die meisten dieser Präparate lassen sich nicht durch Umkristallisieren reinigen, so daß sie in ursprünglichem Zustande verwendet wurden. Sie wurden in Mengen von 1% unter gelindem Erwärmen im Leinöl gelöst, was meist glatt vonstatten ging. Die Bleiverbindungen und das ölsaure Mangan hatten die Eigenschaft, nach einiger Zeit in Form eines sehr voluminösen gallertartigen Niederschlags auszufallen. Es wurde dann vor der Probenahme das Gefäß geschüttelt und auch der feine Niederschlag mit auf den Reaktionskörper gebracht. Diese so mit Sikkativen versetzten Öle wurden nun im Dunkeln unter den üblichen Versuchsbedingungen dem Luftsauerstoff ausgesetzt.

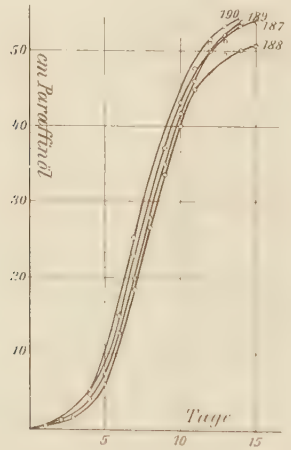


Fig. 9.

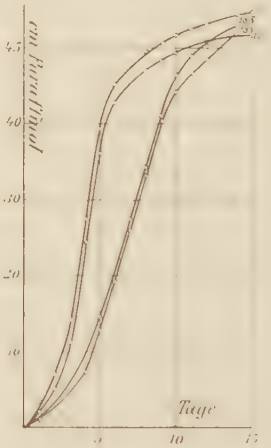


Fig. 10.

Versuch 187/188: Leinöl + 1% Bleioleat
Versuch 189/190: Leinöl + 1% Manganoleat präzipitiert } Fig. 9

Versuch 185/186: Leinöl + 1% harzsaures Blei
Versuch 9/10: Leinölfirnis technisch (blei- und manganfrei) } Fig. 10.

Diesen Versuchen im Dunkeln stehen folgende im diffusen Tageslicht gegenüber:

Versuch 25/26: Leinölfirnis
Versuch 29/30: Leinöl + 1% Bleioleat } Fig. 11.

Die in Fig. 9 dargestellten Versuche stimmen praktisch überein. Die Sikkative vermögen im Dunkeln den Trockenprozeß zu beschleunigen, jedoch nicht dermaßen, wie man bisher angenommen hat. Nach 14 Tagen erst ist die Reaktion praktisch beendet. Auch für die Versuche 185/186 gilt dies. Der technische sog. geblasene Leinölfirnis war dem mit Sikkativen versetzten Leinöl überlegen, denn schon nach acht Tagen ist der Prozeß beendet, aber allen Versuchen gemeinsam ist die S-Form der Kurve. Im diffusen Tageslicht mußte nach dem Vorhergehenden natürlich eine Beschleunigung eintreten (Fig. 11). Daneben wurde noch eine große Reihe von Versuchen mit anderen Trockenpräparaten ausgeführt, z. B. harzsaures Mangan (geschmolzen und präzipitiert), leinölsaures Blei (geschmolzen), leinölsaures Mangan (geschmolzen), harzsaures Blei-Mangan (geschmolzen und präzipitiert), leinölsaures Blei-Mangan (geschmolzen), harzsaures Kupfer (präzipitiert). Es ergab sich jedoch nichts wesentlich Neues. Erwähnt mag noch werden, daß die leinölsauren Präparate eine etwas größere Trockengeschwindigkeit verursachen, jedoch höchstens 10 bis 15%. Im Uviollicht war gegen reines Leinöl kein Unterschied zu bemerken.

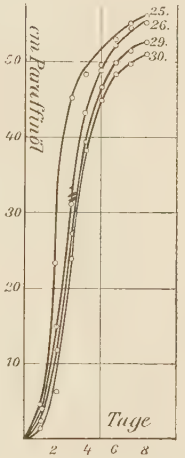


Fig. 11.

b) Reaktionsprodukte.

Die Reaktionskurven des mit Katalysatoren versetzten Öles weisen immer noch S-Form auf. Der Autokatalysator entsteht also auch neben dem schon vorhandenen Katalysator. Nun ist der Autokatalysator ein Reaktionsprodukt. Als Reaktionsprodukte beim Trockenprozeß hat schon Mulder niedere Fettsäuren und Glycerin erkannt. Es wurde nun in der Folge versucht,

durch Zusätze dieser Reaktionsprodukte eine Beschleunigung, womöglich Streckung der Kurven zu erzielen. Es kamen zur Anwendung Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Crotonsäure, Zimtsäure und Ölsäure. Sie wurden in Mengen von 1% dem Leinöl zugegeben und längere Zeit mit dem Öl geschüttelt. Wie aus den folgenden Angaben zu ersehen ist, konnte eine erhebliche Beschleunigung nicht konstatiert werden. Die Versuche wurden natürlich ohne KOH angestellt

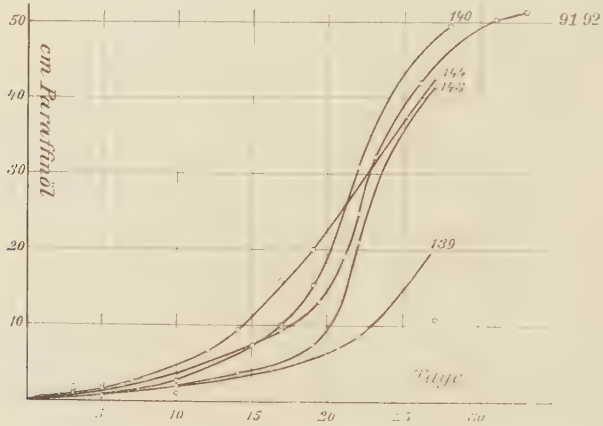


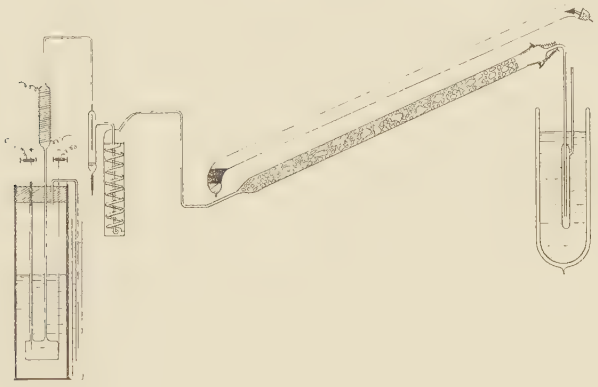
Fig. 12.

und ebenso zum Vergleiche eine Serie mit reinem Leinöl. Bei reinem Leinöl ohne KOH ergab sich dieselbe Geschwindigkeit wie bei Versuch 7/8 (S. 14), nur sind die Ordinaten um ca. 10% kleiner. Es mögen nur einige Versuche angegeben werden, da die übrigen ungefähr die gleichen Verhältnisse zeigen. Die Säurezusätze weisen eine geringe Beschleunigung auf, die für verschiedene Säuren von derselben Größenordnung ist.

Versuch 91/92: Leinöl + Essigsäure
Versuch 139/140: Leinöl + Crotonsäure
Versuch 143/144: Leinöl + Zimtsäure
} Fig. 12.

Der Einfluß der Fettsäuren auf die Reaktionsgeschwindigkeit kann jedoch kein ausschlaggebender sein, denn die Kurven weisen immer noch S-Form auf, und eine lebhaftere Sauerstoffaufnahme

tritt erst nach zehn bis zwölf Tagen ein. Ein Glycerinzusatz bewirkt eine Beschleunigung, die etwa der von Versuch 140 (Fig. 12) gleichkommt. Säuren und Basen hatten demnach gleiche Wirkung. Es wurde ferner die Wirkung anderer Stoffe, die als Reaktionsprodukte in Betracht kommen können, untersucht, z. B. Glycerin (schon erwähnt), Aldehyde und Ketone. Von diesen kamen zur Anwendung Benzaldehyd, Mesityloxyd, Formaldehyd, Acroleïn. Das Resultat war das gleiche wie bei den Säuren.



Fig, 13.

Um nun dennoch nachzuweisen, ob nicht in den flüchtigen Reaktionsprodukten ein Katalysator enthalten sei, wurde eine Versuchsanordnung gewählt, die gestattete, größere Mengen dieser Produkte zu isolieren (Fig. 13).

Ein Rohr aus Uviolglas wurde mit Bimssteinstücken, die im luftverdünnten Raume mit Leinöl getränkt waren, angefüllt. Parallel zu diesem Rohr in ca. 3 cm Entfernung befand sich eine Uviollampe. Über die Bimssteinstücke wurde ein lebhafter Sauerstoffstrom geleitet, der aus Kalilauge elektrolytisch entwickelt wurde. Die das Rohr verlassenden Gase, die mit flüchtigen Reaktionsprodukten beladen waren, gelangten sofort in ein Dewarsches Gefäß, dessen Innentemperatur durch eine Kältemischung auf ca. —20° gehalten wurde. Der Sauerstoff wurde durch einen kleinen elektrisch geheizten Palladium-Asbestofen von

Wasserstoff und Ozon befreit und durch konzentrierte Schwefelsäure in einer Walterschen Waschflasche gut getrocknet. Nach 48 Stunden hatten sich einige Gramme einer stark sauer reagierenden Flüssigkeit kondensiert. Hiervon wurde dem Leinöl 1% zugesetzt und dieses dann auf seine Trockenfähigkeit untersucht. Die Versuche wurden nach 17 Tagen abgebrochen, da sich kein wesentlicher Unterschied gegen reines Öl zeigte. Daß aber dennoch ein Katalysator gebildet wurde, der allerdings nicht flüchtig war, zeigten die Versuche 163/164: In einem großen Uhrglase wurden ca. 50 g Leinöl 40 Stunden dem Uviollicht ausgesetzt und dann dieses Öl auf seine Trockengeschwindigkeit untersucht. Die betreffenden Kurven sind in Fig. 14 enthalten, worin auch die von einem Leinöl, das $1^1/_2$ Jahr in schlecht verschlossener Flasche im Laboratorium gestanden hatte, eingezeichnet sind (113a und 114a). Die Kurve 72 bezieht sich auf ein Öl, das zwei Stunden unter Luftzutritt auf ca. 130° erhitzt wurde.

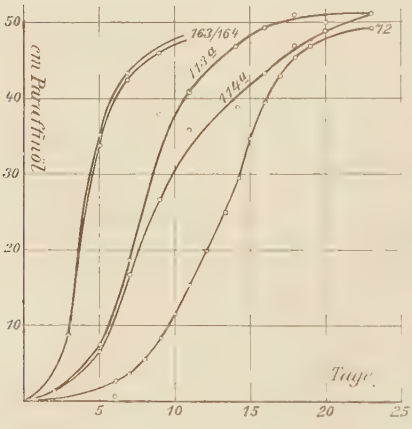


Fig. 14.

Die in Fig. 14 enthaltenen Versuche zeigen, wie durch mehr oder weniger energische Anoxydierung das Leinöl Firnischarakter annimmt. Das Öl von Versuch 72 hatte nur relativ wenig Gelegenheit, Sauerstoff aufzunehmen, das von 113a, 114a jedoch schon vielmehr. Resultat: starke Beschleunigung, so daß nach 15 Tagen der Prozeß schon beendet war. Das Öl 163/164 schließlich hatte Gelegenheit, sich unter dem Einfluß des Uviollichtes reichlich zu oxydieren und demnach reichliche Mengen von Autokatalysator zu bilden. Es übertrifft an Reaktionsgeschwindigkeit die des mit Sikkativen versetzten Leinöles (Fig. 9/10) und ist dem Leinölfirnis (Versuch 9/10 in Fig. 10) vollständig gleich geworden.

Man bemerkt auch bei der Betrachtung der Fig. 14, daß die „Induktionszeit“ immer kleiner wird, und daß bereits zu Anfang die Kurve eine starke Steigung aufweist, und es findet der intensiveren Vorbehandlung entsprechend eine zunehmende Streckung der Kurve statt.

c) Anwendung der Autoxydationstheorie von Engler und Weißberg auf den Trockenprozeß.

Bisher war es also nicht gelungen, den Autokatalysator zu fassen, denn alle Kurven wiesen immer noch S-Form auf. Nach der Autoxydationstheorie müssen nun Peroxyde eine Rolle spielen. Es ist bekannt, daß anoxydiertes Leinöl Peroxydreaktion zeigt, z. B. beim Schütteln mit Jodkaliumlösung eine Jodausscheidung gibt. Um nun nachzuweisen, daß der Autokatalysator peroxydartigen Charakter hat, wurden einige Versuche gemacht mit Leinöl, dem typische Peroxyde zugesetzt waren, z. B. Benzoylsuperoxyd.

Versuch 159/160: Leinöl + 1% Benzoylsuperoxyd
Versuch 219/220: Leinöl + 5% Terpentinöl frisch
Versuch 225: Leinöl + 5% Terpentinöl alt
} Fig. 15.

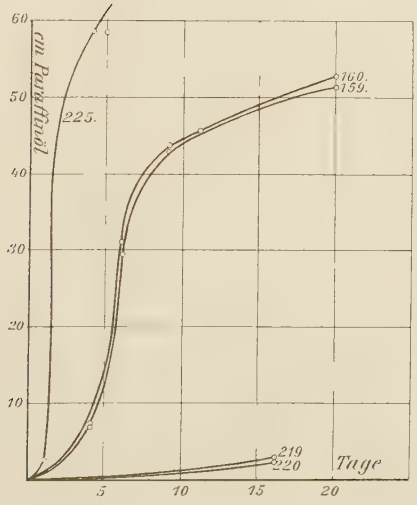


Fig. 15.

Wie man aus Fig. 15 ersieht, wirkt das Benzoylsuperoxyd im Dunkeln außerordentlich beschleunigend auf den Trockenprozeß ein. Bereits nach zehn Tagen ist die Hauptreaktion praktisch beendet. Äthylperoxyd (in Form von oxydiertem Äthyläther) wirkte ebenfalls etwas beschleunigend, Wasserstoffsuperoxyd aber, das in Form von Perhydrol mit Leinöl geschüttelt wurde, nicht. Von Wichtigkeit scheinen aber die Versuche mit Terpentinöl zu sein, dessen Peroxyd-

wirkungen von Engler und Weißberg eingehend studiert worden sind. Sie haben auch nachgewiesen, daß eine Übertragung des „aktiven“ Sauerstoffes auf andere Stoffe durch bloßes Vermischen stattfinden kann. Die Versuche 219/220 sind mit frischem Terpentinöl und 225 mit altem Terpentinöl angestellt. Der Unterschied zwischen frischem und altem Öl ist ganz auffallend. Die alte Probe, die jahrelang in schlecht verschlossener Flasche in der Institutswerkstatt aufbewahrt worden war, hatte naturgemäß einen großen Gehalt an Peroxyden, während das frisch destillierte solche nicht aufweisen und im Dunkeln auch nicht bilden konnte. Wäre nun das Peroxyd im Terpentinöl, das man noch nicht hat isolieren können, in seiner Wirkung mit dem im Leinöl identisch, so müßte eine gestreckte Kurve zum Vorschein kommen. Dies ist aber hier nicht der Fall, so daß also auch hier eine gewisse Induktionszeit, wenn man so sagen darf, nötig ist, um die Reaktion auf das Maximum der Geschwindigkeit zu bringen. Vielleicht ist auch die Peroxydkonzentration im Leinöl-Terpentinölgemisch eine zu geringe. Denn wie am Schlusse des vorigen Kapitels ausgeführt wurde, nahm mit steigender vorheriger

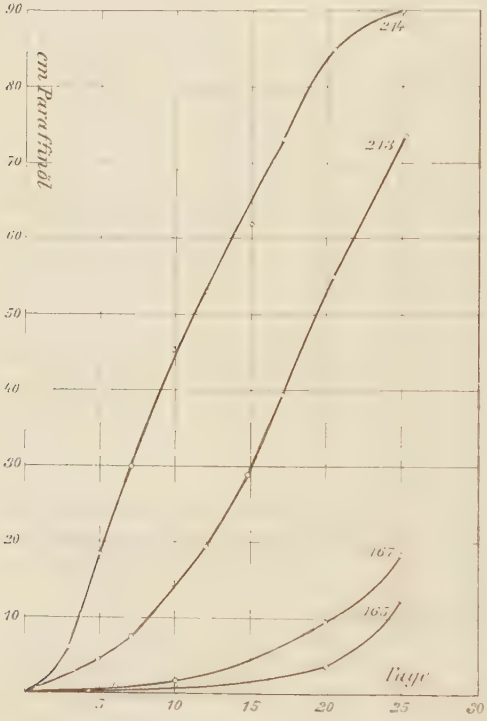


Fig. 16.

Sauerstoffaufnahme und dementsprechend mit steigender Katalysatorkonzentration die Streckung der Kurve zu. Es wurde deshalb versucht, eine möglichst große Katalysatorkonzentration zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde auf einem Filtrierpapierkörper, dessen Öl schon eine gewisse Menge Sauerstoff aufgenommen hatte, neues Öl aufgetragen. Die Sauerstoffaufnahme beginnt, wie aus Fig. 16 zu ersehen ist, bedeutend früher, und die zugehörige Kurve nähert sich einer Geraden. Die Kurven 165/167 stellen die be-

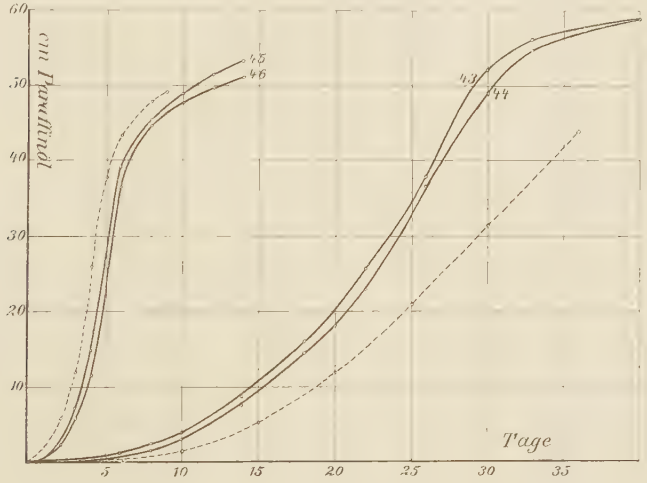


Fig. 17.

treffenden Versuche dar (reines Leinöl im Dunkeln), die nach 25 Tagen abgebrochen wurden. Der Versuch 165 war aus irgend einem Grunde etwas gegen 167 zurückgeblieben, in 213 beginnt infolgedessen eine lebhaftere Sauerstoffaufnahme etwas später. Für die Annahme, daß peroxydartige Verbindungen die Autokatalysatoren beim Trockenprozeß sind, spricht auch die Tatsache, daß innerhalb der untersuchten Grenzen die Reaktion praktisch unabhängig von der Sauerstoffkonzentration ist, ein Verhalten, das man schon öfter bei Peroxydwirkungen beobachtet hat. Zum Belege seien einige Versuche angeführt (Fig. 17).

Versuch 43 und 44 bezieht sich auf Leinöl in reinem Sauerstoff und im Dunkeln, während 45 und 46 mit Leinölfirnis unter

denselben Verhältnissen angestellt waren. Die punktierten Kurven stellen dieselben Versuche in Luft dar. Man bemerkt, daß das Leinöl mit reinem Sauerstoff etwas schneller reagiert, während bei Leinölfirnis das Umgekehrte der Fall ist, resp. die Versuche sich sehr nahe kommen. Bei mehreren anderen Versuchen lagen ähnliche Verhältnisse vor, bei allen aber war gegen Luft eine erhöhte Gesamtsauerstoffaufnahme zu verzeichnen. Die Differenzen gegen die Luftversuche nahmen mit zunehmender Zeit, d. h. also bei langandauernden Versuchen zu, während sie bei schnellerem Reaktionsverlauf fast Null wurden, oder wie im obigen Falle die Geschwindigkeit sogar kleiner wurde. Prinzipielle Bedeutung hat jedenfalls das Kleinerwerden nicht, sondern ist auf eine der eingangs erwähnten Zufälligkeiten zurückzuführen.

Die geringe Beschleunigung in reinem Sauerstoff ist ebenfalls ohne Bedeutung. Sie läßt sich, wie später ausgeführt werden wird, zwanglos durch eine allgemeine langsame Verbrennung der organischen Substanz erklären. Eine weitere wichtige Stütze gewinnt die Annahme der Peroxydbildung in dem Einfluß des Lichtes, durch das ja alle Autoxydationsprozesse in hohem Maße beschleunigt werden; der enorme Einfluß des Lichtes auf die Trockengeschwindigkeit findet dadurch geradezu seine Erklärung.

Das anoxydierte Terpentinöl behält seine Peroxydwirkungen bei und verliert sie nur durch längeres starkes Erhitzen auf hohe Temperaturen. Analoges finden wir beim Leinöl. Die sog. geblasenen Firnisse sind Leinöle, die Peroxyde vorgebildet haben. Auch bei Zimmertemperatur nimmt Leinöl bei genügend langer Zeit Firniscarakter an, wie ja gezeigt worden ist. Zu stark erhitzte Öle büßen ihre Trockenfähigkeit ein, es sind dann sog. totgekochte Firnisse. So hatte ein Leinöl, das längere Zeit auf 350° erhitzt worden war, seine Trockenfähigkeit gänzlich eingebüßt. Die Beschleunigung durch Säuren und Basen spricht ebenfalls für die Annahme der Peroxydbildung, so daß man demnach wohl als sicher annehmen kann, daß der Autokatalysator des Leinöls als ein Peroxyd anzusprechen ist. Fahrion läßt die Frage offen, ob man nach Engler und Weißberg eine hemimolekulare oder molekulare Autoxykatalyse annehmen muß. Im ersten Falle

würden die Sikkative als Autoxydatoren, das Leinöl als Akzeptor anzusprechen sein, im zweiten wären die Sikkative nur Pseudoautoxykatoren, die sekundär einen Autoxydator entstehen lassen. Ich glaube, nach meinen Versuchen mich für die zweite Annahme entscheiden zu müssen.

d) Beschleunigung durch ein Ferment.

Im japanischen Lackbaum (Rhus vernicifera) kommt ein manganhaltiges Ferment vor, das den Trockenprozeß erheblich zu beschleunigen vermag. Im Handel ist ein Präparat erhältlich, Rhusollinoleat genannt, worin dieses Ferment enthalten ist. Das Mangan läßt sich nach Veraschung dieses Präparates, durch Schmelzen mit Soda und Salpeter auf dem Platinbleche nachweisen. Die Wirkung auf den Trockenprozeß ist eine sehr intensive und kommt in der Größenordnung der Lichtwirkung gleich. Es ist jedoch auch als Pseudokatalysator aufzufassen, denn wir haben ebenfalls eine S-Kurve. Fig. 18 enthält die Versuche 232/233, die mit Leinöl + 10 % Rhusollinoleat (gemäß der dem Präparat beigegebenen Vorschrift) im Dunkeln angestellt wurden.

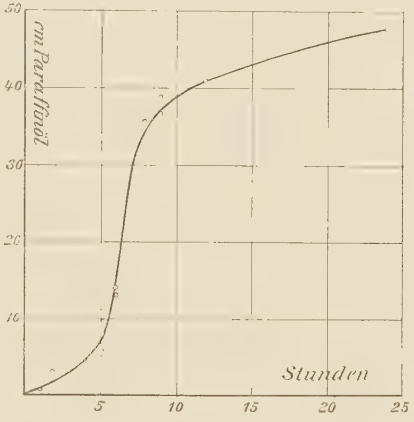


Fig. 18.

III. Reaktionsgeschwindigkeit bei erhöhter Temperatur.

Es wurde ferner die Reaktion bei höherer Temperatur untersucht. Borries hat schon bei verschiedenen Temperaturen (60 und 70°) Messungen angestellt, und es geht daraus hervor, daß neben der durch die höhere Temperatur bewirkten Reaktionsbeschleunigung eine erhöhte Sauerstoffaufnahme stattfindet. Aus den eingangs erwähnten Gründen schien hier ebenfalls eine Nachprüfung angebracht. Aus praktischen Gründen wurde die Temperatur des Wasserthermostaten zu 95° gewählt. Sie war auf $\pm$ 0,1° definiert. Als Reaktionsgefäße dienten wieder die Flaschen mit Schliff. Für die Säureabsorption mußte wegen der größeren Reaktionsgeschwindigkeit besser gesorgt werden. Zu diesem Zwecke wurden etwa sechs Stangen festes Kali annähernd parallel zum Filtrierpapierkörper angebracht. Die Flaschen waren zum Schutze gegen Licht und zur Beschwerung mit dünnem Bleiblech umwickelt. Um zu zeigen, welchen Einfluß die flüchtigen Reaktionsprodukte, die bei der erhöhten Temperatur fast gänzlich in Gasform übergegangen sein müssen, auf die Messungen haben, wurden Versuche ohne KOH angestellt. Alle sechs Versuche in Fig. 19 stimmen bis Minute 80 praktisch überein, dann sondern sich die zwei ohne KOH (die Versuche 199/200) ab. Es tritt der merkwürdige Fall ein, daß ebensoviel gasförmige Produkte entwickelt werden, als Sauerstoff absorbiert wird, denn die Konstanz des Druckes hat nichts mit der Verarmung an Sauerstoff zu tun. Die übrigen vier, Leinöl in Luft (203/204) und Sauerstoff (206/219) trennen sich etwa bei Minute 140. Bei Minute 300 ist der Trockenprozeß in der Hauptsache beendet, und es beginnt eine weitere „geradlinige“ Sauerstoffabsorption, die bei den Sauerstoffversuchen bedeutend größer ist als in Luft. Die Gesamtabsorption in Sauerstoff übersteigt demnach auch hier die in Luft und ist wieder auf eine allgemeine langsame Verbrennung der organischen Substanz zurückzuführen, die ja bei der erhöhten Temperatur besonders lebhaft einsetzen muß. Borries hat sogar eine bis zur Explosion gesteigerte Verbrennungserscheinung erlebt. Auch bei diesen Versuchen ist die Unabhängigkeit der Hauptreaktion von der Sauerstoffkonzentration bemerkenswert.

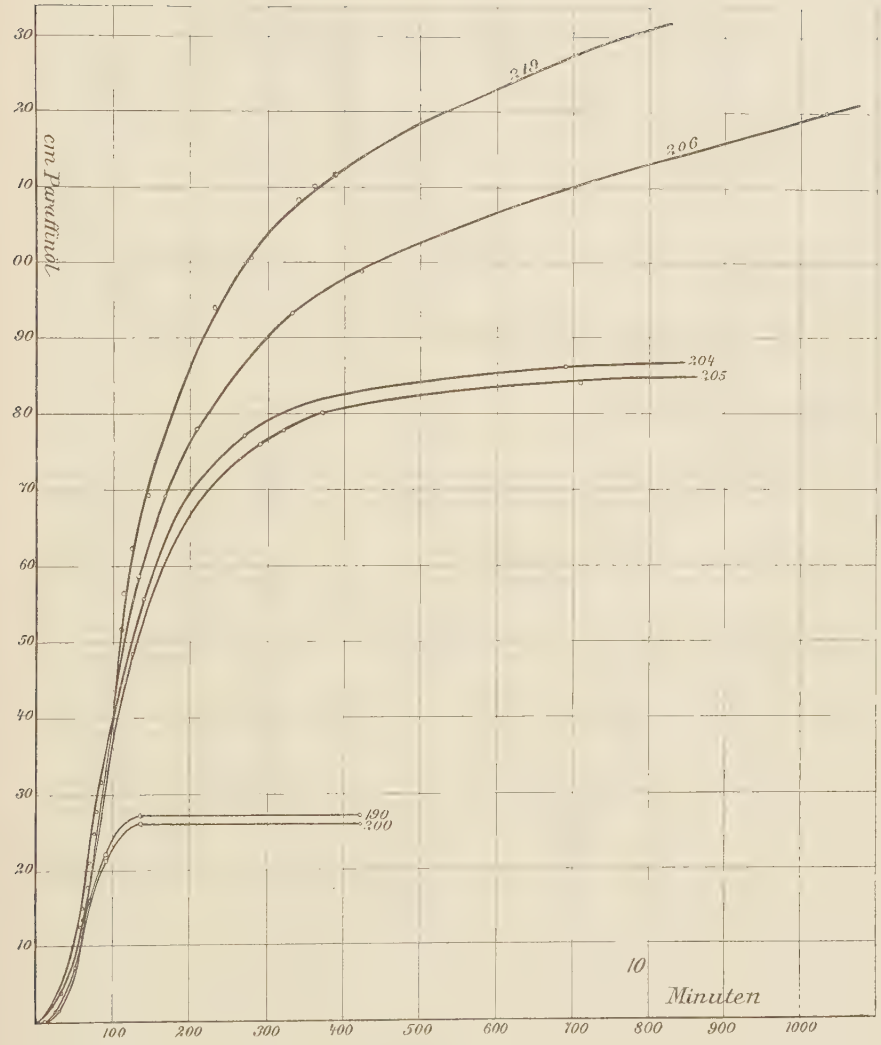


Fig. 19.

Versuch 199/200: Leinöl, Luft ohne KOH
Versuch 203/204: Leinöl, Luft, festes KOH
Versuch 206/219: Leinöl, Sauerstoff, festes KOH

} Fig. 19.

IV. Berechnung der Versuche.

Es war interessant, die experimentell gefundenen Resultate auf die von Ostwald gegebene mathematische Theorie der Autokatalyse anzuwenden. Die betreffende Gleichung lautet wie schon erwähnt:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (m+x) \cdot (a - x)$$

oder integriert

$$k = \frac{1}{(a+m)\,t} \cdot \ln\left(\frac{m+x}{m} \cdot \frac{a}{a-x}\right).$$

Für unseren Fall bedeutet

a den gesamten aufgenommenen Sauerstoff, ausgedrückt in Zentimetern Druckabnahme,

x den jeweilig herrschenden Druck,

t Zeit in Tagen resp. Stunden oder Minuten, m ist eine Konstante, die der Anfangskonzentration des vorhandenen Katalysators proportional ist. Man kann sie bestimmen nach der Lage des Umkehrpunktes der Kurve oder aus besonderen Versuchen, bei denen die Konzentrationen bekannt sind. Die letztere Methode war ausgeschlossen, während die erstere mit zu großen Ungenauigkeiten verknüpft ist. Man kann jedoch, wie Bodenstein[1]) gezeigt hat, ganz leicht durch Probieren die passenden Werte finden. So ergab z. B. der schon früher erwähnte Versuch 7 (Leinöl dunkel) für a gleich 60 und m gleich 0,1:

t (Tage)	x	k	t (Tage)	x	k
5	0,4	0,00056	28	16,8	322
10	1,7	0,00486	32	25,0	318
12	3,0	484	34	30,6	336
20	8,2	380	40	50,0	335
24	11,8	347	44	55,0	335
25	13,8	350			

Die „Unstimmigkeiten" zu Anfang sind wohl zum Teil auf Messungsfehler zurückzuführen, da ohne Thermostat gearbeitet wurde, und auch sonst die Versuchsanordnung gegenüber der

[1]) Autokatalyse im heterogenen System. Z. f. physik. Chemie. 49, 1 (1904).

späteren Mängel hatte. Schon kleine Fehler haben im Gebiete der niedrigen x-Werte großen Einfluß. Setzt man z. B. an Stelle von 1,7 bei t = 10 0,7, so geht die Konstante von 485 auf 317 herunter. Der Versuch 89, der in einer Flasche mit Schliff ebenfalls mit Leinöl angestellt wurde, ergab für

t (Tage)	x	k	t (Tage)	x	k
7	2,0	0,00140	32	47,0	322
18	5,0	316	34	53,0	326
20	7,5	315	36	59,0	318
23	13,0	316	39	64,0	334
25	20,0	320	44	67,0	310
30	39,0	324			

Hierbei war a = 68 und m = 0,1. Der ebenfalls schon erwähnte Versuch 9 (Leinölfirnis, technisch) ergab unter den gleichen Versuchsbedingungen für

t	x	k	t	x	k
2	5,0	0,00500	8	47,2	815
3	11,4	610	9	48,0	830
4	24,2	865	10	49,0	800
5	36,0	930	11	49,6	850
6	42,0	970			

In diesem Falle war m = 8 und a = 52. Die Übereinstimmung ist nicht gerade glänzend, jedoch lassen sich die Fehler auf die obenerwähnten Ursachen zurückführen.

Betrachten wir nun die Konstanten der Uviolversuche. Um vergleichbare Zahlen zu bekommen, sind die Messungen auf Paraffinöl, 1100 ccm und 0,300 g umgerechnet worden. Die Zeiten sind jedoch noch in Stunden ausgedrückt. Es ergab Versuch 79/80 (Leinöl):

	79		80			79		80	
t	x	k	x	k	t	x	k	x	k
3	2,4	0,00083	2,5	0,00180	9	41,5	375	35,4	375
4	11,2	335	10,0	338	13	52,5	330	44,5	313
5	19,4	375	14,4	350	22	67,5	315	59,2	290
7	32,0	395	26,6	365	25	68,0	290	62,5	320

Bei beiden Versuchen war m = 0, a bei Versuch 79 = 70 und bei 80 = 64. Hier haben wir die Erscheinung, daß die Konstanten am Anfang und am Ende herausfallen.

Die Reaktion bei höherer Temperatur läßt sich ebenfalls durch die Gleichung für die Autokatalyse ausdrücken. Für den Versuch 203 ergab sich:

t (Minuten)	x	k	t (Minuten)	x	k
50	2,5	0,00040	135	51,4	163
75	3,0	27	155	57,2	162
88	27,4	137	290	76,0	142
94	31,7	138	320	78,0	144
102	36,6	156	355	77,5	130
122	48,0	170	370	78,0	124

und für 204:

t	x	k	t	x	k
30	3,9	0,00038	115	47,5	165
55	13,5	156	135	55,5	159
68	21,5	165	270	77,5	134
74	24,5	163	300	80.5	140
82	31,5	163	325	84.5	150
102	42,5	168			

Die zweite Konstante war hier = 20,0 zu setzen.

In den obigen Ausführungen sind aber mehrere Widersprüche enthalten. Obgleich dieselben Proben Leinöl verwendet wurden, so galten für a und besonders für m sehr verschiedene Werte. Es ist schon darauf hingewiesen worden, daß nach beendeter Hauptreaktion noch eine langsame Sauerstoffabsorption stattfindet, die in einen schwachen, geradlinigen Anstieg der Kurve ihren Ausdruck findet. Dies hat, wie schon erwähnt, seinen Grund darin, daß neben der Hauptreaktion eine allgemeine langsame Verbrennung der organischen Substanz stattfindet. Diese Nebenreaktion ist nun sicherlich von der Sauerstoffkonzentration abhängig und wird auch im Licht und bei höherer Temperatur bevorzugt, so daß in diesen Fällen das letzte Stück der Kurve einen stärkeren Anstieg zeigen muß, was auch mit der Erfahrung übereinstimmt. Die Nebenreaktion wirkt also auf die Kurve der Hauptreaktion abflachend. Um richtige Werte zu erhalten, müßte man etwa die Kurve einer Reaktion erster Ordnung abziehen oder (etwas ungenauer) eine Parallele zu dem letzten Ast der Kurve durch

den Anfangspunkt ziehen, diese als neue Koordinatenachse betrachten und die nunmehrigen Werte für x in die Gleichung einsetzen. Bei dem mittleren Teile der Kurve werden diese sekundären Vorgänge naturgemäß den geringsten Einfluß ausüben, so daß die für diesen Teil erhaltenen k-Werte als richtig anzusehen sind. Tatsächlich zeigen die Konstanten der Uviolversuche und der Versuche bei höherer Temperatur ein Maximum in der Mitte, wo das Verhältnis der Geschwindigkeit der Hauptreaktion zur Geschwindigkeit der Nebenreaktion am größten ist.

Rechnerisch werden sich obige Ausführungen etwa wie folgt gestalten:

Der Normalvorgang wird durch die Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (a - x) + k_1 \cdot (a - x) x$$

$$= k_1 (k/k_1 + x) \cdot (a - x),$$

wobei k die Konstante der nicht katalysierten Reaktion darstellt. Da diese theoretisch mit unendlich kleiner Geschwindigkeit verläuft, muß k/k_1 sehr klein sein. Das ist in der Tat annähernd der Fall bei den Dunkelversuchen mit reinem Leinöl, wo $k/k_1 = m = 0{,}1$ ist. Das Ende der Reaktionskurve ist annähernd horizontal. Im Uviollicht und bei höherer Tempertaur ist die Gesamtabsorption größer das Ende der Kurve steiler. Der Nebenvorgang, der von der Sauerstoffkonzentration abhängig ist, tritt also deutlicher hervor, so daß die Gleichung wie folgt lautet:

$$\frac{dx}{dt} = k_2 \cdot (a \quad x) \cdot 0_2 + k_1 \cdot (k/k_1 + x) \cdot (a - x),$$

wobei k_2 die Konstante der Nebenreaktion ist. Hier kann man eine Vereinfachung treffen, denn es ist gleichgültig, ob die Reaktion erster oder zweiter Ordnung ist, solange sie noch relativ klein gegen die Hauptreaktion ist, also

$$\frac{dx}{dt} = k_2 \cdot (a - x) + k_1 \cdot (k/k_1 + x) \cdot (a - x)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \cdot (k_2/k_1 + k/k_1 + x) \cdot (a - x).$$

Hier ist also

$$m = k_2/k_1 + k/k_1 .$$

Aber k/k_1 ist ja, wenn der Hauptvorgang nicht merklich beeinflußt wird, sehr klein, m ist also im wesentlichen k/k_1, d. h. das Verhältnis des k der Nebenreaktion zum k der Hauptreaktion. Damit wäre also auch die verschiedene Größe von m bei gleichem Öl und verschiedener Versuchsanordnung erklärt. Für die Zahlenwerte von m ist noch zu sagen, daß sie namentlich für niedrigere Werte keine absolute Geltung haben, sondern nur die Größenordnung angeben und ein Optimum darstellen, daß der Gleichung am besten genügt. Um zu zeigen, wie durch Variation von m k sich verändert, sei im Versuch 89 m = 0,2 gesetzt (an Stelle von 0,1). Es ergibt sich dann für

t	x	k	t	x	k
18	5	266	34	53	306
25	20	365	44	67	334
30	39	396			

In Versuch 79 wurde statt m = 10,0 m = 11,0 gesetzt. Man erhält dann für

t	x	k	t	x	k
4	11,2	248	13	52,5	296
7	32,0	235	22	67,5	310
9	41,5	335			

Die Konstanten weisen bei beiden Variationen einen deutlichen Gang auf (wenn man von einigen gänzlich herausfallenden Werten absieht), und zwar bewirkt bei Versuch 89 eine Erhöhung der Konstante um 100% ungefähr denselben prozentualen Anstieg der Geschwindigkeitskonstante wie eine Erhöhung von m um 10% bei Versuch 79. Nimmt man dagegen die Konstante kleiner als das Optimum, so findet dies in einem Fallen der Konstanten seinen Ausdruck. Man kann demnach durch graphische Extrapolation das Optimum finden. Die Abhängigkeit der Zunahme resp. Abnahme der k-Werte von der Zunahme von m wird übrigens nicht durch zwei Gerade (entsprechend Zu- und Abnahme) ausgedrückt, sondern durch zwei Kurven, die sich asymptotisch zu nähern scheinen.

Die k-Werte der verschiedenen Versuchsanordnungen sind nicht ohne weiteres vergleichbar, da als Zeiteinheit Tage, Stunden und Minuten gewählt wurden. Nach einfachen Umrechnungen auf Minuten erhält man für die drei typischen Versuchsanordnungen, und wenn man gleichzeitig Mittelwerte annimmt, für

Leinöl bei 20° (dunkel)	k	$2{,}2 \cdot 10^{-6}$
Leinöl im Uviollicht	k	$56{,}5 \cdot 10^{-6}$
Leinöl bei 95°	k	$160 \cdot 10^{-6}$
Leinölfirnis (dunkel)	k	$5{,}7 \cdot 10^{-6}$

Der Temperaturkoeffizient ist pro 10° 1,87.

V. Molekulargewichte.

Borries gibt in seiner Abhandlung an, daß das Molekulargewicht des erhärteten Leinöls ungefähr das Doppelte von dem des frischen beträgt. Es war nun interessant, zu verfolgen, wie dieser Anstieg während des Trockenprozesses erfolgte. Zu diesem Zwecke wurde in einem kleinen Becherglase, das von einem Mantel aus dünnem Aluminiumblech umgeben war (Fig. 20), Leinöl durch einen Mikrobrenner auf 135° erhitzt. Die gute Wärmeisolierung durch das Aluminiumblech gestattete es, die Temperatur auf 2 bis 3° konstant zu halten. Ein Glaszylinder, der auf die in Fig. 20 angegebene Weise dicht über der Oberfläche des Leinöls angebracht war, wirkte wie ein Schornstein und sorgte für gute Luftzufuhr. Von dem Öl wurden nun täglich Proben genommen und nach der Siedemethode das Molekulargewicht bestimmt. Lösemittel war Äthyläther. Fig. 21 gibt ein Bild des Vorganges. Aus ihr ist

Fig. 20.

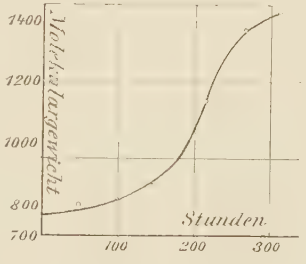


Fig. 21.

ersichtlich, daß die Molekulargewichtskurven ebenfalls S-förmig ansteigen. Sie geht also mit der Sauerstoffaufnahme parallel. Nach dem Erkalten erwies sich das oxydierte Öl als eine elastische, kautschukähnliche, vollkommen durchsichtige Masse, die bei einer Schichtdicke von etwa 5 cm eine schön rotbraune Färbung aufwies.

VI. Sauerstoffzahlen und Reaktionsprodukte.

In der Literatur wird die Menge des aufgenommenen Sauerstoffes zu ca. 14% angegeben. Borries findet bei 60° 16,2%, bei 70° dagegen 23%. Bei den vorliegenden Versuchen wurden durch 0,300 g Öl in 1100 ccm Luft resp. Sauerstoff durch die Hauptreaktion eine durchschnittliche Druckerniedrigung von 55 cm Paraffinöl erzeugt. Demnach berechnet sich die durchschnittliche Sauerstoffaufnahme auf 22,6%. Die Uviolversuche ergaben eine durchschnittliche (Mittel von 20 Versuchen) Druckverminderung von 180 mm Quecksilber bei 250 ccm Sauerstoff durch die Hauptreaktion. Dies entspricht einer Sauerstoffaufnahme von 25,8%. Bei den Versuchen im Thermostaten bei 95° und in Luft wurden 26,5 und im Sauerstoff 34,7% aufgenommen. Hierbei wurde bei 81 und 110 cm Unterdruck die Hauptreaktion als beendet angesehen.

Man sieht also, daß die Sauerstoffzahlen recht relative Dinge sind. Es kommt ganz darauf an, wie man den Prozeß leitet, und wo man den Übergang der S-Kurve zur „geraden Verbrennungskurve" annimmt. Die Angabe der Sauerstoffzahl auf mehrere Dezimalen genau, wie man sie in der Literatur häufig findet, ist demnach als gänzlich unwissenschaftlich zu verwerfen. Damit fällt aber auch ein großer Teil der stöchiometrischen Beziehungen, die auf Grund jener Angaben berechnet wurden.

Bei einigen Uviolversuchen wurde auch das Gewicht der flüchtigen und durch Kalilauge absorbierbaren Reaktionsprodukte ermittelt. Hierzu dienten die schon erwähnten Glasschälchen mit Asbest und Kalilauge, die vor und nach dem Versuch unter

den üblichen Vorsichtsmaßregeln gewogen wurden. Die Zunahmen betrugen für Leinöl bei drei Versuchen

0,053 g 0,051 g 0,055 g

und für Leinölfirnis 0,042 g.

Die zugehörigen Filtrierpapierkörper wurden ebenfalls gewogen, und es ergab sich eine Gewichtszunahme von

0,048 g 0,038 g 0,042 g

0,044 g.

Da man nun das Gewicht des aufgenommenen Sauerstoffes aus der volumetrischen Messung kennt, müßte die Zunahme des Schälchens + Zunahme des Körpers gleich dem Gewicht des volumetrisch gemessenen Sauerstoffs sein. Diese Sauerstoffgewichte sind entsprechend

0,099 g 0,090 g 0,093 g

0,086 g.

Die Summen der Gewichtszunahmen sind dagegen

0,101 g 0,089 g 0,097 g

0,086 g.

C. Zusammenfassung und Schluß.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Leinöltrockenprozeß hauptsächlich kinetisch untersucht. Der schon mehrfach von anderer Seite erwähnte Einfluß des Lichtes wurde gemessen, und es wurde gefunden, daß das Licht auf die Reaktionsgeschwindigkeit stark beschleunigend wirkt. Hauptsächlich scheinen die Strahlen kurzer Wellenlänge von besonderer Wirkung zu sein. Dies stimmt mit der Erfahrung der Maler überein, daß die grünen und blauen Farben, besonders die weißen, sogenannte gute Trockner, die roten und braunen, und besonders die schwarzen, schlechte Trockner sind. Durch zahlreiche Messungen im Dunkeln, im Licht, bei erhöhter Temperatur, bei verschiedenem Sikkativzusatz wurde nachgewiesen, daß in jedem Falle eine Autokatalyse vorliegt. Eine ganze Reihe von Umständen machen es wahrscheinlich, daß der Autokatalysator peroxdartigen Charakter hat.

Er konnte jedoch nicht isoliert werden. Nach Engler und Weißberg muß man eine molekulare Autoxykatalyse annehmen. Das Leinöl bildet den Katalysator primär und wirkt dann als Akzeptor. Die Sikkative sind als Pseudokatalysatoren aufzufassen, die nur beschleunigend auf die Bildung des Autokatalysators wirken. Es wurde ferner die Ostwaldsche Formel für autokatalytische Reaktionen zur Anwendung gebracht. Die erhaltenen Resultate ließen sich durch diese Gleichung ausdrücken, so daß die Trockengeschwindigkeiten einen zahlmäßigen Ausdruck fanden. Die Sauerstoffaufnahme wurde durchschnittlich zu 23% bei Zimmertemperatur und im Dunkeln, im Uviollicht zu 25,8%, und bei 95° zu 26,5 resp. 34,7% gefunden. Über die Hauptreaktion lagert sich eine andere, die in der Hauptsache aus einer langsamen Verbrennung der organischen Substanz besteht. Ein Teil des Sauerstoffs wird namentlich im Licht und bei höherer Temperatur durch diese Nebenreaktion verbraucht. Der Oxydation parallel geht eine Polymerisation. Das Gewicht der flüchtigen Reaktionsprodukte wurde ebenfalls bestimmt und zu etwa 15% gefunden.

D. Tabellen.

Versuch 7/8 (zu Fig. 3).

Zeit (Tage)	Unterdruck	Unterdruck	Zeit (Tage)	Unterdruck	Unterdruck
6	0,3	0,5	19	7,4	10,5
7	0,9	0,7	20	8,2	12,0
8	1,2	0,8	21	8,4	13,4
9	1,5	1,2	22	10,0	15,0
10	1,7	1,5	23	10,4	17,0
11	2,4	2,2	24	11,8	18,0
12	3,0	2,8	25	13,8	20,7
13	3,4	3,6	24	18,0	11,8
14	4,0	4,4	25	20,7	13,8
15	4,7	4,8	26	22,0	14,2
16	5,0	6,4	28	25,0	16,8
17	5,9	7,8	29	27,8	18,7
18	6,8	9,3	30	31,0	22,4

Zeit (Tage)	Unter-druck	Unter-druck	Zeit (Tage)	Unter-druck	Unter-druck
32	34,0	25,0	40	52,0	50,0
34	38,0	30,6	44	55,0	55,5
36	44,0	37,2	46	57,0	57,0
38	50,0	44,0	51	59,0	60,0

Versuch 11 (zu Fig. 4).

	t	x	x		t	x	x
1.	Früh	0,5	1,1	6.	F.	36,5	44,4
	Abends	1,8	5,4		A.	40,3	49,5
2.	F.	2,8	6,9	7.	F.	41,5	49,5
	A.	7,4	19,1		A.	—	—
3.	F.	8,8	22,3	8.	F.	48,6	51,7
	A.	14,8	30,3		A.	—	—
4.	F.	19,7	34,7	9.	F.	52,3	54,7
	A.	23,7	38,7		A.	—	—
5.	F.	29,6	39,8				
	A.	31,9	42,1				

Versuch 79/80/81 (zu Fig. 7).

t (Stunden)	x	x	x	t (Stunden)	x	x	x
1,25	1,3	2,6	0,7	9	123	104	100
3	7,0	7,4	10,8	13	156	131	130
4	33,7	26,6	27,6	22	200	173	165
5	57,5	49,5	49,0	25	203	183	176
7	94,5	76,0	77,0	28,5	212	193	186

Versuch 73/74/75 (zu Fig. 8).

t (Stunden)	x	x	x	t (Stunden)	x	x	x
5	14,3	29,7	44,8	23,5	165	163	157
9	86,0	90,0	80,0	27,5	169	169	162
21	159	154	148				

Versuch 76 (Leinölfirnis zu Fig. 8).

t	x	t	x
1,25	12,2	13	148
3	25,5	22	185
4	43,5	25	191
5	66,5	28,5	220
9	114		

Versuch 187/188 (Leinöl + 1% Bleioleat)
Versuch 189/190 (Leinöl + 1% Manganoleat) präzipitiert } zu Fig. 9.

t	x	x	x	x	t	x	x	x	x
1	0,5	0,2	0	0,0	9	33,5	35,0	37,0	33,5
2	0,5	1,0	1,0	0,5	10	40,0	40,0	43,0	41,5
3	1,0	1,5	0,5	1,0	11	46,1	45,1	47,5	47,5
4	4,5	4,0	4,5	4,5	12	47,0	51,2	50,5	51,5
5	6,0	4,0	7,2	6,4	13	51,5	49,3	52,0	53,0
6	12,8	15,1	15,2	19,4	14	53,0	50,1	53,2	54,0
7	20,0	18,5	23,0	25,5	15	53,5	50,5	—	—
8	28,1	28,0	26,5	28,0					

Versuch 185/186 (Leinöl + 1% harzsaures Blei)
Versuch 9/10 (Leinölfirnis) } zu Fig. 10.

	185	186	9	10		185	186	9	10
t	x	x	x	x	t	x	x	x	x
1	2,0	1,0	1,5	3,4	9	41,1	40,5	48,2	50,5
2	1,0	0	5,0	7,2	10	44,0	46,2	49,0	51,8
3	0,5	1,0	11,4	14,2	11	46,5	49,0	49,6	52,6
4	7,5	7,5	24,2	27,3	12	48,5	51,3	50,3	53,4
5	14,7	13,0	36,0	39,2	13	56,5	52,0	51,2	54,0
6	19,5	18,5	42,4	45,0	14	51,0	53,0	51,6	54,3
7	26,0	27,1	—	—	15	—	—	51,8	54,6
8	33,5	34,5	47,0	49,5					

Versuch 25/26 (Leinölfirnis)
Versuch 29/30 (Leinöl + 1% Bleioleat) } zu Fig. 11.

	25	26	29	30		25	26	29	30
t	x	x	x	x	t	x	x	x	x
1	1,9	4,6	2,3	4,1	6	53,0	52,3	50,1	48,5
2	23,5	15,4	12,2	6,6	7	55,1	54,5	51,3	49,5
3	44,8	30,5	26,8	24,0	8	56,0	55,5	52,3	51,0
4	48,1	43,2	39,3	38,5	10	—	—	56,4	54,5
5	49,5	49,3	46,5	44,8					

Versuch 91/92: Leinöl + Essigsäure
Versuch 139/140: Leinöl + Crotonsäure
Versuch 143/144: Leinöl + Zimtsäure } zu Fig. 12.

	139	140	143	144		139	140	143	144
t	x	x	x	x	t	x	x	x	x
1	1,0	1,1	1,0	1,0	5	1,7	1,7	2,1	1,9
3	1,2	1,2	1,4	1,3	7	3,0	3,0	2,5	2,4

	139	140	143	144		139	140	143	144
t	x	x	x	x	t	x	x	x	x
10	3,1	3,2	2,4	3,5	19	5,0	15,0	7,5	20,0
12	3,4	4,0	2,7	6,5	22	8,5	30,5	20,5	24,5
14	4,0	4,0	2,9	9,5	27	20,5	41,0	41,5	42,5
17	4,5	10,0	4,5	16,0					

Versuch 91/92

t	x	t	x	t	x	t	x
1	0	15	7,4	23	32	31	50,2
3	0,7	17	9,5	26	42	33	51,0
5	0,7	19	13,2	28	49,5		
10	1,2	21	19				

Versuch 113a/114a: Leinöl $1^1/_2$ Jahr alt
Versuch 163/164: Leinöl, 40 Stund. Uviollicht, im Dunkeln
Versuch 72: Leinöl 2 Stunden auf 140° erhitzt
} zu Fig. 14.

	113a	114a	163	164		113a	114a	163	164
t	x	x	x	x	t	x	x	x	x
2	1,5	1,5	—	—	14	47,0	39,0	—	—
3	—	—	8,6	8,6	16	49,5	43,5	—	—
5	7,5	6,5	34,0	35,5	18	51,0	47,0	—	—
7	18,5	16,5	42,8	43,5	21	50,0	49,0	—	—
9	38,0	26,5	46,0	46,0	23	51,0	49,5	—	—
11	41,0	36,0	—	—					

	72		72		72		72	
t	x	t	x	t	x	t	x	
1	0	8	5,6	12	20,0	16	39,6	
5	0	9	8,3	13	25,0	17	43,0	
6	3,0	10	11,6	14	29,8	18	45,5	
7	3,9	11	15,5	15	34,8	19	47,0	

Versuch 159/160: Leinöl + Benzoylsuperoxyd
Versuch 225: Leinöl + 5% Terpentinöl (alt)
Versuch 219/220: Leinöl + 5% Terpentinöl (frisch)
} zu Fig. 15.

	159	160	225		159	160	225
t	x	x	x	t	x	x	x
1	0	0	2,5	9	44,0	43,5	—
3	—	—	58,5	11	46,0	46,0	—
4	7,5	7,0	63,0	20	53,0	51,5	—
6	31,0	29,5	—				

	219	220		219	220
t	x	x	t	x	x
1	0	0	5	1,0	1,5
3	0	0	16	2,5	3,0

Versuch 167/165: Leinöl
Versuch 213/214: frisches Öl auf die Körper von 167/165 } zu Fig. 16.

	167	165	213	214		167	165	213	214
t	x	x	x	x	t	x	x	x	x
1	1,5	1,0	1,0	2,0	15	—	-	29,0	62,0
3		—	3,5	6,0	17		—	39,5	73,5
5	—	—	4,5	18,6	20	4,0	9,5	—	
7	—	—	7,8	30,0	21	—	-	55,0	85,0
10	2,0	1,5	14,6	45,6	25	12,5	18,0	74,0	90,0
12	—	—	19,8	53,0					

Versuch 43/44: Leinöl (dunkel) Sauerstoff
Versuch 45/46: Leinölfirnis (dunkel) Sauesrtoff } zu Fig. 17.

	43	44	45	46		43	44	45	46
t	x	x	x	x	t	x	x	x	x
2	0	0	3,0	3,0	18	14,5	16,0		-
3	—	-	6,0	7,5	20	18,0	19,5		
4	—	—	11,5	15,3	22	23,0	25,5		
6	1,0	2,0	36,5	39,0	26	36,5	37,5		
8	2,0	1,5	45,0	45,5	30	49,0	52,0		
10	3,0	3,5	47,5	48,6	33	55,0	56,0		
12	5,2	6,0	49,5	51,0	40	61,0	63,0		
14	7,5	8,6	51,0	52,5					

Versuch 232/233: Leinöl + Rhusollinoleat zu Fig. 18.

	232	233		232	233
t (Stunden)	x	x	t (Stunden)	x	x
1	1,0	1,0	9	39,0	37,7
2	3,0	3,0	12	41,0	41,0
4	4,5	5,0	24	48,2	47,0
5	5,5	5,3	26	48,5	48,4
6	13,5	14,0	35	50,0	50,0
8	36,3	36,0			

Versuch 199/200: Leinöl, Luft, ohne KOH
Versuch 203/204: Leinöl, Luft, festes KOH
Versuch 206/219: Leinöl, Sauerstoff, festes KOH
(Alle Versuche bei 95°).

zu Fig. 19.

t (Min.)	199 x	200 x
15	0	0
60	13,2	13,0
90	21,5	22,0
125	26,0	26,5
280	25,0	25,5
365	26,0	26,0
420	26,0	26,5

t (Min.)	203 x	204 x
4	0	0
20	2,0	—
30	—	3,9
50	12,5	—
55	13,4	13,5
68	—	21,5
74	—	24,5
75	16,0	—
82	—	31,5
88	27,4	—
94	31,7	—
102	36,6	42,5
115	—	47,5
122	48,0	—
135	51,4	55,5
155	57,2	—
270	—	77,5
290	76,0	—
300	—	80,5
320	78,0	—
325	—	84,0
350	—	84,5
370	80,0	—
690	—	85,5

t (Min.)	203 x	204 x
710	82,0	—
1380	—	89,5
1400	91,0	—

t	206 x	219 x
5	0,5	—
20	—	0,0
27	1,5	—
33	—	3,0
50	—	7,2
60	11,5	—
70	—	18,2
80	24,0	24,0
90	—	33,4
107	46,0	—
110	—	51,7
115	—	56,5
127	—	62,8
131	58,5	—
141	—	69,0
165	69,0	—
205	77,9	—
240	—	95,0
253	—	95,5
280	—	100,5
325	93,0	—
335	—	108,0
357	—	110,0
390	—	112,0
405	—	117,0
420	99,0	—
1035	120,0	—
1365	—	145,0
1730	161,0	—

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Ostwald sowohl für die Anregung zu dieser Arbeit und bereitwillige Unterstützung, als auch für die stete Förderung während meiner Studienzeit und das mir gegenüber stets bezeugte Wohlwollen meinen tiefsten Dank auszusprechen.

Desgleichen ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. Luther und Herrn Prof. Dr. Bodenstein für die mannigfaltigen Anregungen und ihre stets bereite Hilfe meinen besten Dank abzustatten.

Vita.

Ich, August Otto Alfred Genthe, wurde geboren zu Leipzig am 29. Januar 1882 als Sohn des Gastwirts August Otto Genthe und seiner Ehefrau Pauline geb. Schwabe. Ich bin ev.-luth. Konfession. Den ersten Unterricht genoß ich auf der ersten höheren Bürgerschule zu Leipzig. Vom Jahre 1892 ab besuchte ich das Realgymnasium daselbst, das ich Ostern 1901 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Ich genügte dann meiner Militärpflicht und bezog 1902 die Universität Leipzig, um mich dem Studium der Naturwissenschaften zu widmen. Im Winter 1903/4 siedelte ich auf ein Semester nach der Universität Berlin über.

In Leipzig betrieb ich hauptsächlich das Studium der Chemie und gehörte dem physikalisch-chemischen Institut während meiner ganzen Studienzeit an. Ich legte hier auch das Verbandsexamen und das physikalisch-chemische Ergänzungsexamen ab. Ich habe folgende Praktika besucht: Chemisches und physikal.-chemisches Praktikum von Prof. Ostwald und Prof. Luther, physikal. Praktikum von Prof. Wiener, botanisches Praktikum von Prof. Pfeffer und bakteriologisches Praktikum von Dr. Miehe. Ich hörte die Vorlesungen der Professoren: Beckmann, Bodenstein, Chun, Des Coudres, Otto Fischer, Hausdorff, Lamprecht, Luther, Marshall, Ostwald, v. Oettingen, Pfeffer, Wagner, Wislicenus, Woltereck.

In Berlin besuchte ich das Praktikum von Prof. Warburg und hörte die Vorlesungen der Professoren Jahn und van't Hoff.